

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 40 29 652 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 40 29 652.0
㉑ Anmeldetag: 19. 9. 90
㉒ Offenlegungstag: 26. 3. 92

㉓ Int. Cl.⁵:
C 08 F 26/04
C 08 F 8/44
G 03 G 5/07
// C 08 F 8/42, C 09 D
5/46, 5/03, 139/00

DE 40 29 652 A 1

㉔ Anmelder:
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

㉕ Erfinder:
Gitzel, Jörg, Dr., 6234 Hattersheim, DE; Wehle,
Detlef, Dr., 6272 Niedernhausen, DE; Macholdt,
Hans-Tobias, Dr., 6100 Darmstadt, DE

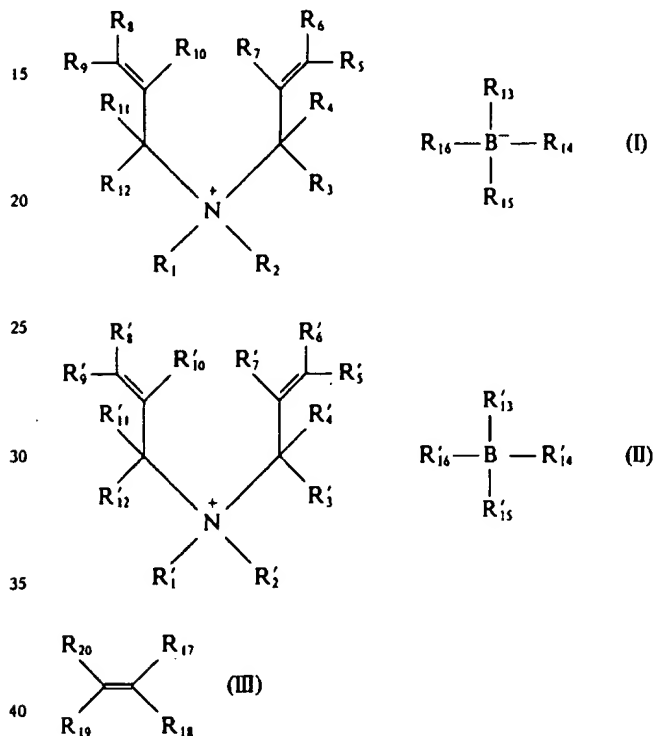
㉖ Polymere Ammoniumborate und Verfahren zu ihrer Herstellung

㉗ Polymere Ammoniumborate mit einem Molekulargewicht von etwa 5000 bis etwa 500000, erhalten durch Homopolymerisation von Monomeren, wie beispielsweise Diallyldialkylammoniumchlorid, sowie durch Copolymerisation von Gemischen zweier Monomere, wie beispielsweise Diallyldimethylammoniumchlorid und Diallylmethyloctylammoniumchlorid, mit den molaren Monomerenverhältnissen von etwa 0,5 : 0,5 bis etwa 0,95 : 0,05 im Copolymeren, und gegebenenfalls anschließendem Anionenaustausch, sowie Gemische dieser Verbindungen. Die erfindungsgemäßen polymeren Ammoniumborate sind geeignet als farblose Ladungssteuermittel in Tonern und Entwicklern für elektrophotographische Aufzeichnungsverfahren sowie als ladungsverbessernde Mittel in Pulvern und Lacken zur Oberflächenbeschichtung.

DE 40 29 652 A 1

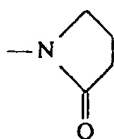
Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind polymere Ammoniumborate auf der Basis von homo- oder copolymeren Poly(diallylammonium)-Derivaten sowie Copolymere von Poly(diallylammonium)-Derivaten mit ausgewählten Vinylverbindungen. Die vorliegende Erfindung betrifft im einzelnen neue polymere Ammoniumborate mit einem Molekulargewicht von etwa 5000 bis etwa 500 000 auf der Basis von Poly(diallylammonium)-Derivaten oder deren Copolymeren, mit den molaren Monomerenverhältnissen (I) : (II) und (I) : (III) und (II) : (III) von etwa 0,5 : 0,5 bis etwa 0,95 : 0,05 im Copolymeren, hergestellt durch Homopolymerisation von Monomeren der allgemeinen Formeln (I) oder (II) sowie durch Copolymerisation von Gemischen zweier Monomere der allgemeinen Formeln (I) bis (III) und gegebenenfalls anschließend Anionenaustausch



wobei die Reste R₁ bis R₁₆ und R'₁ bis R'₁₆ unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, Halogenatom, einen Hydroxyl-Rest, einen primären, sekundären oder tertiären Amino-Rest, einen Carbonsäure- oder Carbonsäureester-Rest, einen Sulfonsäure- oder Sulfonsäureester-Rest, einen Cyano- oder Nitro-Rest oder jeweils einen Rest auf Basis eines Kohlenwasserstoffes, der durch Heteroatome unterbrochen sein kann, bedeuten, und die Reste R₁₇ bis R₂₀ unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, Chloratom, Bromatom, einen Hydroxyl-Rest, einen primären, sekundären oder tertiären Amino-Rest, einen Carbonsäure- oder Carbonsäureester-Rest, einen Sulfonsäure- oder Sulfonsäureester-Rest, einen Cyano- oder Nitro-Rest oder jeweils einen Rest auf Basis eines Kohlenwasserstoffes, der durch Heteroatome unterbrochen sein kann, bedeuten, wobei R₁ und R₂ bzw. R'₁ und R'₂ unabhängig voneinander Wasserstoffatome, geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkyl(C₁–C₁₈)- oder Alkoxy(C₁–C₁₈)-Reste, Polyoxalkylen-Reste, bevorzugt Polyoxethylen- und Polyoxpropylen-Reste, der allgemeinen Formel –(Alkyl(C₁–C₅))–O–R, worin R ein Wasserstoffatom, einen Alkyl(C₁–C₄)-Rest oder einen Acyl-Rest, wie beispielsweise den Acetyl-, Benzoyl- oder Naphthoyl-Rest, und n eine Zahl von 1 bis 10 ist, Aryl- oder Heteroarylreste, wie beispielsweise Phenyl-, Naphthyl- oder Pyridyl-Reste, Aralkyl-Reste, wie beispielsweise Toly-Reste, Aralkoxy-Reste, wie beispielsweise Methoxyphenyl-Reste, Alkaryl-Reste, wie beispielsweise Benzyl-Reste, oder Cycloalkyl-Reste, wie beispielsweise Cyclopentyl- oder Cyclohexylreste, bedeuten, und sich R₁ und R₂ bzw. R'₁ und R'₂ auch zu einem gesättigten oder ungesättigten, aromatischen oder nichtaromatischen 5 bis 7-gliedrigen Ringsystem zusammenschließen können, wie beispielsweise das Pyridinium-Ringsystem, das weitere Heteroatome, bevorzugt Stickstoff- und/oder Sauerstoff und/oder Schwefelatome, enthalten kann, wie beispielsweise das Morpholinium-Ringsystem, sowie substituiert und/oder durch Ankondensation von oder Verbrückung zu weiteren Ringsystemen modifiziert sein kann, wie beispielsweise das Chinolinium-Ringsystem, wobei die Reste R₁ und R₂ bzw. R'₁ und R'₂ ein oder mehrere Heteroatome, wie beispielsweise Stickstoff- und/oder Sauerstoff- und/oder Schwefel- und/oder Phosphoratome, enthalten und durch Halogenatome, Hydroxyl-, Carboxyl-, Sulfonsäure-, Cyano-, Mercapto-Reste, Carboxamid-Reste, wie beispielsweise –NH–C(O)–Alkyl(C₁–C₄), Sulfonamid-Reste, wie beispielsweise –NH–SO₂–Alkyl(C₁–C₄), Urethan-Reste, wie beispielsweise –NH–C(O)O–Alkyl(C₁–C₄), Keto-Reste, wie beispielsweise –C(O)–Alkyl(C₁–C₄), primäre, sekundäre oder tertiäre Amino-Reste, wie beispielsweise

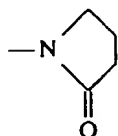
$-\text{NH}[\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)]$, $-\text{N}[\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)]_2$, Nitro-Reste, Ether-Reste, wie beispielsweise -Alkyl-
 $\text{len}(\text{C}_1-\text{C}_4)-\text{O}-\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)$, $\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_{30})-$, Alkoxy(C_1-C_{30})-, Aroxy-Reste, wie beispielsweise Phenoxy-Reste, Halogenalkyl(C_1-C_{30})-, Halogenalkoxy(C_1-C_{30})-Reste oder Ester-Reste, wie beispielsweise
 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)$, substituiert sein können, und die Reste R_3 bis R_{12} bzw. R_3' bis R_{12}' unabhängig vonein-
 ander Wasserstoffatome, Halogenatome, geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Al-
 $\text{ken}(\text{C}_1-\text{C}_{18})$ - oder Alkoxy(C_1-C_{18})-Reste, Polyoxalkylen-Reste, bevorzugt Polyoxethylen- und Polyoxpropy-
 len-Reste, der allgemeinen Formel $-(\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_5)-\text{O})_n-\text{R}$, worin R ein Wasserstoffatom, ein Al-
 $\text{ken}(\text{C}_1-\text{C}_4)$ -Rest oder ein Acyl-Rest, wie beispielsweise der Acetyl-, Benzoyl- oder Naphthoyl-Rest, und n eine
 Zahl von 1 bis 10 ist, Aryl- oder Heteroarylreste, wie beispielsweise Phenyl-, Naphthyl- oder Pyridyl-Reste,
 Aralkyl-Reste, wie beispielsweise Toly-Reste, Aralkoxy-Reste, wie beispielsweise Methoxyphenyl-Reste,
 Aroxy-Reste, wie beispielsweise Phenoxy-Reste, Alkaryl-Reste, wie beispielsweise Benzyl-Reste, oder Cycloal-
 kyl-Reste, wie beispielsweise Cyclopentyl- oder Cyclohexylreste, bedeuten, und sich zwei der Reste R_3 bis R_{12}
 bzw. R_3' bis R_{12}' auch zu einem gesättigten oder ungesättigten, aromatischen oder nichtaromatischen 5 bis
 7-gliedrigen Ringsystem zusammenschließen können, wie beispielsweise das Pyridinium-Ringsystem, das weitere
 Heteroatome, bevorzugt Stickstoff- und/oder Sauerstoff- und/oder Schwefelatome, enthalten kann, wie
 beispielsweise das Morpholinium-Ringsystem, sowie substituiert und/oder durch Ankondensation von oder
 Verbrückung zu weiteren Ringsystemen modifiziert sein kann, wie beispielsweise das Chinolinium-Ringsystem,
 wobei die Reste R_3 bis R_{12} bzw. R_3' bis R_{12}' ein oder mehrere Heteroatome, wie beispielsweise Stickstoff-
 und/oder Sauerstoff- und/oder Schwefel- und/oder Phosphoratom, enthalten und durch Halogenatome, Hy-
 droxyl-, Carboxyl-, Sulfonsäure-, Cyano-, Mercapto-Reste, Carboxamid-Reste, wie beispielsweise $-\text{NH}-$
 $\text{C}(\text{O})-\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)$, Sulfonamid-Reste, wie beispielsweise $-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)$, Urethan-Reste, wie bei-
 spielsweise $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)$, Keto-Reste, wie beispielsweise $-\text{C}(\text{O})-\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)$, primäre, sek-
 undäre oder tertiäre Amino-Reste, wie beispielsweise $-\text{NH}[\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)]$, $-\text{N}[\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)]_2$, Nitro-Reste,
 Ether-Reste, wie beispielsweise -Alkyl(C_1-C_4)-O-Alkyl(C_1-C_4), Alkyl(C_1-C_{30})-, Alkoxy(C_1-C_{30})-,
 Aroxy-Reste, wie beispielsweise Phenoxy-Reste, Halogenalkyl(C_1-C_{30})-, Halogenalkoxy(C_1-C_{30})-Reste oder
 Ester-Reste, wie beispielsweise $-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)$, substituiert sein können, und die Reste R_{13} bis R_{16} bzw.
 R_{13}' bis R_{16}' am Borat-Anion unabhängig voneinander aliphatische, cycloaliphatische Reste, Aryl- oder Heteroaryl-
 oder Aralkylreste, wobei diese Reste durch Alkyl(C_1-C_4)-, Alkoxy(C_1-C_4)-, Arylreste oder Halogenatome
 substituiert sein können, oder Fluoratom bedeuten,
 und die Reste R_{17} bis R_{20} unabhängig voneinander Wasserstoffatome, Chloratome, Bromatome, geradkettige
 oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkyl(C_1-C_{30})-Reste, Polyoxalkylen-Reste, bevorzugt Polyoxet-
 hylene- und Polyoxpropylene-Reste, der allgemeinen Formel $-(\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_5)-\text{O})_n-\text{R}$, worin R ein Wasser-
 stoffatom, ein Alkyl(C_1-C_4)-Rest oder ein Acyl-Rest, wie beispielsweise der Acetyl-, Benzoyl- oder Naphthoyl-
 Rest, und n eine Zahl von 1 bis 10 ist, Aryl- oder Heteroaryl-Reste, wie beispielsweise Phenyl-, Naphthyl- oder
 Pyridyl-Reste, Aralkyl-Reste, wie beispielsweise Toly-Reste, Aralkoxy-Reste, wie beispielsweise Methoxyphenyl-
 Reste, Alkaryl-Reste, wie beispielsweise Benzyl-Reste, oder Cycloalkyl-Reste, wie beispielsweise Cyclopentyl-
 oder Cyclohexyl-Reste, Carboxyl-, Sulfonsäure-, Cyano-Reste, Carboxamid-Reste, wie beispielsweise
 $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)$, Sulfonamid-Reste, wie beispielsweise $-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)$, Ester-Reste,
 wie beispielsweise $-\text{CO}(\text{O})-\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)$, Carboxylat-Reste, wie beispielsweise $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)$, Ke-
 to-Reste, wie beispielsweise $-\text{C}(\text{O})-\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)$, Lactam-Reste, wie beispielsweise



oder Ether-Reste, wie beispielsweise -Alkyl(C_1-C_4)-O-Alkyl(C_1-C_4), bedeuten, wobei die Reste R_{17} bis
 R_{20} ein oder mehrere Heteroatome, wie beispielsweise Stickstoff- und/oder Sauerstoff- und/oder Schwefel-
 und/oder Phosphoratom, enthalten und durch Chlor- oder Bromatome, Hydroxyl-, Carboxyl-, Sulfonsäure-,
 Cyano-, Mercapto-Reste, Carboxamid-Reste, wie beispielsweise $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)$, Sulfonamid-Reste,
 wie beispielsweise $-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)$, primäre, sekundäre oder tertiäre Amino-Reste, wie beispielsweise
 $-\text{NH}[\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)]$, $-\text{N}[\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)]_2$ oder Nitro-Reste substituiert sein können,
 und wobei im Falle der Homopolymerisation von Monomeren der allgemeinen Formeln (I) oder (II) R_1 und R_2
 und/oder R_1' und R_2' identisch oder verschieden sein können, und wobei im Falle der Copolymerisation von
 Gemischen zweier Monomere der Formeln (I) bis (III) sowohl die Reste R_1 und R_2 und/oder R_1' und R_2' als auch
 die Borat-Anionen identisch oder verschieden sein können, sowie Gemische dieser Verbindungen.

Die Erfindung betrifft insbesondere polymere Ammoniumborate mit einem Molekulargewicht von etwa
 20 000 bis etwa 250 000 auf der Basis von Poly(diallylammonium)-Derivaten sowie deren Copolymeren, mit den
 molaren Monomerenverhältnissen (I) : (II) und (I) : (III) und (II) : (III) von etwa 0,5 : 0,5 bis etwa 0,95 : 0,05 im
 Copolymeren, hergestellt durch Homopolymerisation von Monomeren der oben genannten Formeln (I) oder (II)
 sowie durch Copolymerisation von Gemischen zweier Monomere der oben genannten Formeln (I) bis (III) mit
 gegebenenfalls anschließend Anionenaustausch,
 in denen R_1 und R_2 bzw. R_1' und R_2' unabhängig voneinander Wasserstoffatome, geradkettige oder verzweigte,
 gesättigte oder ungesättigte Alkyl(C_1-C_8)- oder Alkoxy(C_1-C_8)-Reste, Aryl- oder Heteroaryl-Reste, wie bei-
 spielsweise Phenyl-, Naphthyl- oder Pyridyl-Reste, Aralkyl-Reste, wie beispielsweise Toly-Reste, Aralkoxy-Re-
 ste, wie beispielsweise Methoxyphenyl-Reste, Alkaryl-Reste, wie beispielsweise Benzyl-Reste, oder Cycloalkyl-

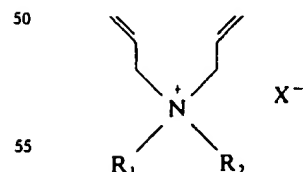
Reste, wie beispielsweise Cyclopentyl- oder Cyclohexylreste, bedeuten, wobei die Reste R_1 und R_2 bzw. R_1' und R_2' durch Halogenatome, Hydroxyl-, Carboxyl-, Sulfonsäure-Reste, Carboxamid-Reste, wie beispielsweise $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)$, Sulfonamid-Reste, wie beispielsweise $-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)$, Keto-Reste, wie beispielsweise $-\text{C}(\text{O})-\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)$, primäre, sekundäre oder tertiäre Amino-Reste, wie beispielsweise $-\text{NH}[\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)]$, $-\text{N}[\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)]_2$, Nitro-Reste, Ether-Reste, wie beispielsweise $-\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)-\text{O}-\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)$, Alkyl(C_1-C_4), Alkoxy(C_1-C_4), Aroxy-Reste, wie beispielsweise Phenoxy-Reste, Halogenalkyl(C_1-C_4), Halogenalkoxy(C_1-C_4)-Reste oder Ester-Reste, wie beispielsweise $-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)$, substituiert sein können, und die Reste R_3 bis R_{12} bzw. R_3' bzw. R_{12}' unabhängig voneinander Wasserstoffatome, Halogenatome, geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkyl(C_1-C_8)- oder Alkoxy(C_1-C_8)-Reste, Aryl- oder Heteroaryl-Reste, wie beispielsweise Phenyl-, Naphthyl- oder Pyridyl-Reste, Aralkyl-Reste, wie beispielsweise Toly-Reste, Aralkoxy-Reste, wie beispielsweise Methoxyphenyl-Reste, Aroxy-Reste, wie beispielsweise Phenoxy-Reste, Alkaryl-Reste, wie beispielsweise Benzyl-Reste, oder Cycloalkyl-Reste, wie beispielsweise Cyclopentyl- oder Cyclohexylreste, bedeuten, wobei die Reste R_3 bis R_{12} bzw. R_3' bis R_{12}' durch Halogenatome, Hydroxyl-, Carboxyl-, Sulfonsäure-Reste, Carboxamid-Reste, wie beispielsweise $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)$, Sulfonamid-Reste, wie beispielsweise $-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)$, Keto-Reste, wie beispielsweise $-\text{C}(\text{O})-\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)$, primäre, sekundäre oder tertiäre Amino-Reste, wie beispielsweise $-\text{NH}[\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)]$, $-\text{N}[\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)]_2$, Nitro-Reste, Ether-Reste, wie beispielsweise $-\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)-\text{O}-\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)$, Alkyl(C_1-C_4), Alkoxy(C_1-C_4), Aroxy-Reste, wie beispielsweise Phenoxy-Reste, Halogenalkyl(C_1-C_4), Halogenalkoxy(C_1-C_4)-Reste oder Ester-Reste, wie beispielsweise $-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)$, substituiert sein können, und die Reste R_{13} bis R_{16} bzw. R_{13}' bis R_{16}' Phenyl-, Naphthyl-, Fluorphenyl-, Chlorphenyl-, Methoxyphenyl-, Biphenyl-, Pyridyl-, Tolyreste oder Fluoratome bedeuten, und die Reste R_{17} bis R_{20} unabhängig voneinander Wasserstoffatome, geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkyl(C_1-C_8)-Reste, Aryl- oder Heteroaryl-Reste, wie beispielsweise Phenyl-, Naphthyl- oder Pyridyl-Reste, Aralkyl-Reste, wie beispielsweise Toly-Reste, Aralkoxy-Reste, wie beispielsweise Methoxyphenyl-Reste, Alkaryl-Reste, wie beispielsweise Benzyl-Reste, Cycloalkyl-Reste, wie beispielsweise Cyclopentyl- oder Cyclohexylreste, Carboxyl-, Sulfonsäure-, Cyano-Reste, Ester-Reste, wie beispielsweise $-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)$, Carboxylat-Reste, wie beispielsweise $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)$, Carboxamid-Reste, wie beispielsweise $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)$, Sulfonamid-Reste, wie beispielsweise $-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)$, Keto-Reste, wie beispielsweise $-\text{C}(\text{O})-\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)$, Lactam-Reste, wie beispielsweise



oder Ether-Reste, wie beispielsweise $-\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)-\text{O}-\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)$, bedeuten, wobei die Reste R_{17} bis R_{20} durch Chlor- oder Bromatome, Hydroxyl-, Carboxyl-, Sulfonsäure-, Cyano-, Mercapto-, Carboxamid-Reste wie beispielsweise $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)$, Sulfonamid-Reste, wie beispielsweise $-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)$, primäre, sekundäre oder tertiäre Amino-Reste, wie beispielsweise $-\text{NH}[\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)]$, $-\text{N}[\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)]_2$ oder Nitro-Reste substituiert sein können, bedeuten, sowie Gemische dieser Verbindungen und Mischkristalle mit gemischten Anionen und/oder Kationen.

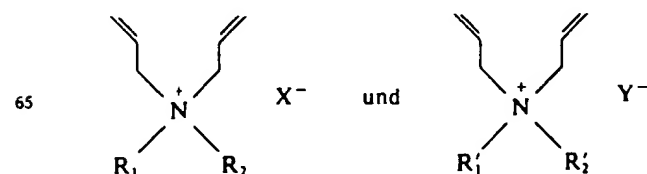
Ganz besonders geeignete Verbindungen sind beispielsweise:

– Homopolymere aus



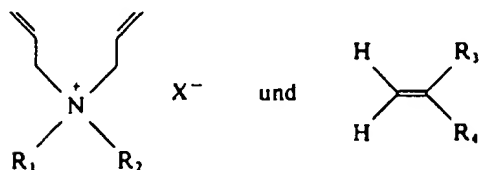
mit $\text{X}^- = \text{BF}_4^-, \text{B}(\text{Phenyl})_4^-, R_1 = \text{H}, \text{CH}_3, R_2 = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_{17}$ und einem Molekulargewicht von etwa 20 000 bis etwa 250 000,

– Copolymere aus



mit X^- und $Y^- = BF_4^-$, $B(Phenyl)_4^-$, R_1 und $R_1' = H$, CH_3 , R_2 und $R_2' = CH_3$, C_8H_{17} , einem Molekulargewicht von etwa 20 000 bis etwa 250 000 und einem molaren Monomerenverhältnis im Copolymeren von etwa 0,5 : 0,5 bis etwa 0,95 : 0,05,

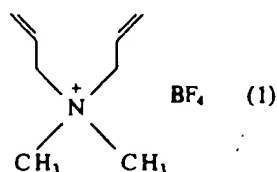
— Copolymere aus



mit X^- und $Y^- = BF_4^-$, $B(Phenyl)_4^-$, $R_1 = H$, CH_3 , $R_2 = CH_3$, C_8H_{17} , $R_3 = H$, CH_3 , $R_4 = COOH$, $C(O)OCH_3$, $C(O)OC_2H_5$, $C(O)NH_2$, $OC(O)CH_3$, CN , einem Molekulargewicht von etwa 20 000 bis etwa 250 000 und einem molaren Monomerenverhältnis im Copolymeren von etwa 0,5 : 0,5 bis etwa 0,95 : 0,05.

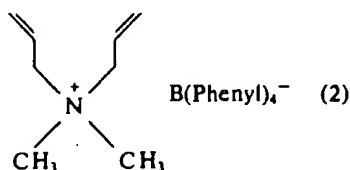
An Einzelverbindungen seien beispielsweise genannt:

— ein Homopolymeres aus



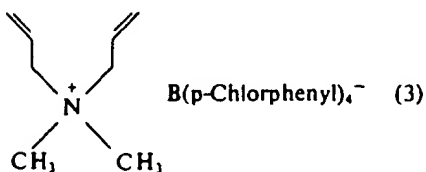
mit einem Molekulargewicht von etwa 100 000,

— ein Homopolymeres aus



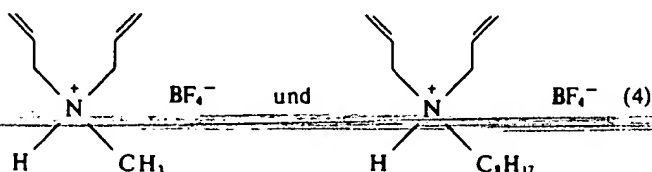
mit einem Molekulargewicht von etwa 100 000,

— ein Homopolymeres aus



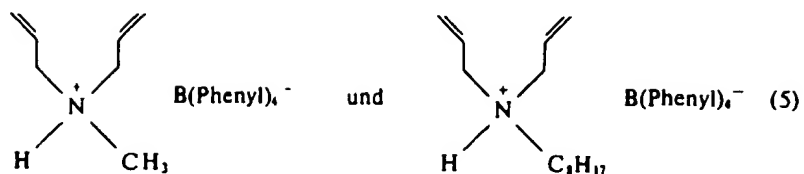
mit einem Molekulargewicht von etwa 100 000,

— ein Copolymeres aus

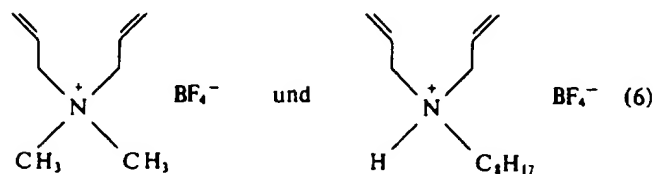


mit einem Molekulargewicht von etwa 100 000 und einem molaren Monomerenverhältnis im Copolymeren von etwa 0,8 : 0,2,

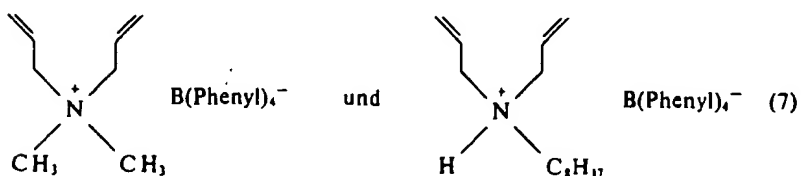
— ein Copolymeres aus



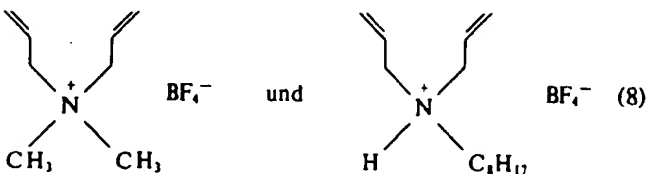
10 mit einem Molekulargewicht von etwa 100 000 und einem molaren Monomerenverhältnis im Copolymeren von etwa 0,8 : 0,2,
— ein Copolymeres aus



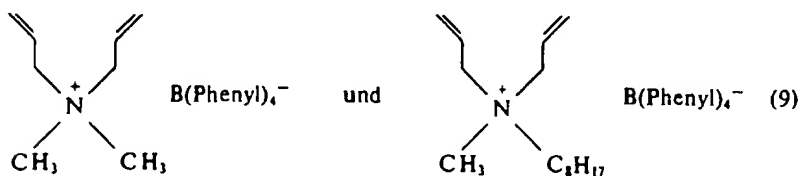
20 mit einem Molekulargewicht von etwa 100 000 und einem molaren Monomerenverhältnis im Copolymeren von etwa 0,8 : 0,2,
— ein Copolymeres aus



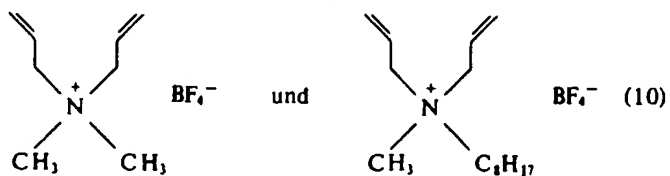
30 mit einem Molekulargewicht von etwa 100 000 und einem molaren Monomerenverhältnis im Copolymeren von etwa 0,8 : 0,2,
— ein Copolymeres aus



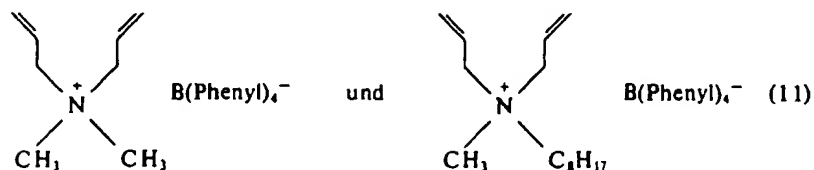
40 mit einem Molekulargewicht von etwa 100 000 und einem molaren Monomerenverhältnis im Copolymeren von etwa 0,95 : 0,05,
— ein Copolymeres aus



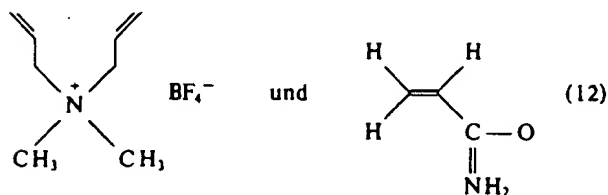
50 mit einem Molekulargewicht von etwa 100 000 und einem molaren Monomerenverhältnis im Copolymeren von etwa 0,95 : 0,05,
— ein Copolymeres aus



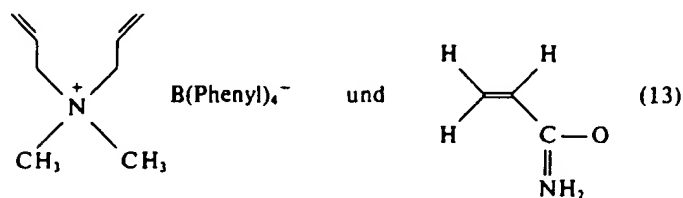
mit einem Molekulargewicht von etwa 100 000 und einem molaren Monomerenverhältnis im Copolymeren von etwa 0,8 : 0,2,
— ein Copolymeres aus



mit einem Molekulargewicht von etwa 100 000 und einem molaren Monomerenverhältnis im Copolymeren von etwa 0,8 : 0,2,
— ein Copolymeres aus

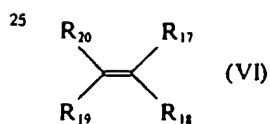
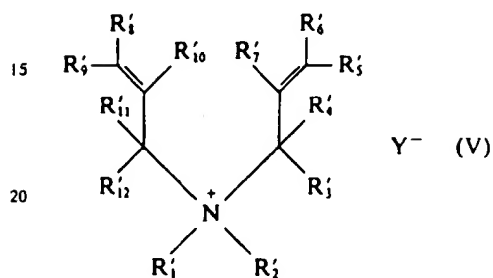
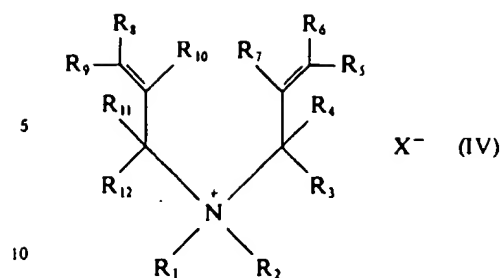


mit einem Molekulargewicht von etwa 100 000 und einem molaren Monomerenverhältnis im Copolymeren von etwa 0,8 : 0,2,
— ein Copolymeres aus



mit einem Molekulargewicht von etwa 100 000 und einem molaren Monomerenverhältnis im Copolymeren von etwa 0,8 : 0,2.

Die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) bis (III) und deren Homo- bzw. Copolymerisate geschieht durch Umsetzung der Homo- bzw. Copolymerisate der Verbindungen der allgemeinen Formeln (IV) bis (VI) oder Umsetzung von Copolymerisaten aus Gemischen zweier Monomere der allgemeinen Formeln (IV) bis (VI)



worin die Reste R_1 bis R_{12} , R'_1 bis R'_{12} und R_{17} bis R_{20} die in den allgemeinen Formeln (I) bis (III) genannten Bedeutungen haben und X^- und Y^- unabhängig voneinander Halogenid, Methylsulfat oder Ethylsulfat bedeuten, mit einem Boratsalz. Die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formeln (IV) bis (VI) ist bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben [z. B. G. B. Butler, R. J. Angelo, J. Am. Chem. Soc. 79(1957), 3128–31; G. B. Butler in: E. J. Goethals, "Polymeric Amines and Ammonium Salts", Pergamon Press, 1980, 125–42; D. H. Solomon, D. G. Hawthorne, J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem. C15 (1976), 143–64; Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", Bd. XIV/1, Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, 561–1182; K. Weissmehl, H.-J. Arpe, "Industrielle Organische Chemie", Verlag Chemie, Weinheim, 1988, 230–51; DD-PS 127 729; EP-PS 01 03 698; US-PS 32 88 770]. So werden die Verbindungen der allgemeinen Formeln (IV) und (V) beispielsweise durch Umsetzung von Allylhalogeniden mit N,N-Dialkylallylaminen oder durch Reduktion von Alkylnitrilen mit anschließender Umsetzung des Amins mit Allylhalogeniden und Quaternisierung des Dialkylamins hergestellt. Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) werden beispielsweise hergestellt durch Addition von Halogenwasserstoffen an Ethin, aus Ethylenchlorhydrin durch Umsetzung mit NaCN und Alkoholen, aus Veresterung von Milchsäure mit anschließender Thermolyse, durch Umsetzung von Ethen mit Essigsäure, durch Friedel-Crafts-Alkylierung von Aromaten mit anschließender Crackung, durch Ammonoxidation von Propen oder katalytische Hydrolyse von Acrylamid. Homopolymerisate von Monomeren der allgemeinen Formeln (IV) und (V) sowie Copolymerisate von Gemischen zweier Monomere der allgemeinen Formeln (IV) bis (VI) werden hergestellt durch beispielsweise radikalische Homo- oder Copolymerisation unter Inertgas in polaren Lösemitteln, wie beispielsweise Wasser oder Dimethylformamid, mit Hilfe von radikalischen Startern, wie beispielsweise t-Butylhydroperoxid oder Ammoniumperoxodisulfat, wobei als Monomere bevorzugt die Halogenidsalze eingesetzt werden.

Die Herstellung der verschiedenen Salze, beispielsweise der Verbindungen (1) bis (13), erfolgt durch Anionenaustausch mit einem Boratsalz, z. B. durch Ausfällen aus wäßrigem Medium oder Gemischen aus Wasser und organischem Lösungsmittel, wie in den Herstellungsbeispielen beschrieben.

Die erfindungsgemäßen polymeren Ammoniumborate sind hervorragend geeignet für den Einsatz als farblose Ladungssteuermittel in Tonern und Entwicklern für elektrophotographische Aufzeichnungsverfahren sowie für den Einsatz als ladungsverbesserndes Mittel in Pulvern und Lacken zur Oberflächenbeschichtung, insbesondere in triboelektrisch bzw. elektrokinetisch versprühten Pulverlacken.

Die nachstehenden Herstellungsbeispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung, ohne diese darauf zu beschränken.

Herstellungsbeispiele

Herstellungsbeispiel 1

10 g (0,06 Mol) eines Homopolymeren aus Diallyldimethylammoniumchlorid (Molekulargewicht ca. 100 000 g/Mol) werden in 200 ml Wasser gelöst, und 7,5 g (0,07 Mol) Natriumtetrafluoroborat, gelöst in 100 ml

Wasser, werden langsam unter Rühren bei Raumtemperatur zugetropft. Der weiße Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser chloridfrei gewaschen und bei 100°C im Vakuumschrank getrocknet.

Ausbeute: 12,2 g (92,4% der Theorie) der Verbindung (1), weißes Pulver

Schmelzpunkt: > 300°C (Zersetzung)

Elementaranalyse:

ber.

45,1% C, 7,5% H, 6,6% N, 35,7% F

gef.

44,5% C, 7,9% H, 6,5% N, 33,4% F

5

Herstellungsbeispiel 2

10

Es wird wie in Herstellungsbeispiel 1 verfahren, aber anstelle von Natriumtetrafluoroborat werden 24,0 g (0,07 Mol) Natriumtetraphenylborat, gelöst in 150 ml Wasser, verwendet.

Ausbeute: 27,2 g (98,7% der Theorie) der Verbindung (2), weißes Pulver

Schmelzpunkt: 225°C

Elementaranalyse:

ber.

86,3% C, 8,1% H, 3,1% N, 2,4% B

gef.

84,2% C, 8,1% H, 3,4% N, 2,0% B

15

20

Herstellungsbeispiel 3

10 g (0,06 Mol) eines Copolymeren aus Diallyldimethylammoniumchlorid und Diallyloktylammoniumchlorid (Molekulargewicht ca. 100 000 g/Mol, molares Verhältnis der Monomereinheiten im Copolymer etwa 0,8 zu 0,2) werden in 400 ml Wasser gelöst und 7,5 g (0,07 Mol) Natriumtetrafluoroborat, gelöst in 100 ml Wasser, werden langsam unter Rühren bei Raumtemperatur zugetropft. Der weiße Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser chloridfrei gewaschen und bei 100°C im Vakuumschrank getrocknet.

Ausbeute: 12,4 g (89,9% der Theorie) der Verbindung (6), weißes Pulver

Schmelzpunkt: > 300°C (Zersetzung)

Elementaranalyse:

ber.

48,0% C, 8,0% H, 6,1% N, 33,0% F

gef.

46,9% C, 8,2% H, 6,2% N, 32,7% F

25

30

35

Herstellungsbeispiel 4

Es wird wie in Herstellungsbeispiel 3 verfahren, aber anstelle von Natriumtetrafluoroborat werden 24,0 g (0,07 Mol) Natriumtetraphenylborat, gelöst in 150 ml Wasser, verwendet.

Ausbeute: 26,7 g (96,3% der Theorie) der Verbindung (7), weißes Pulver

Schmelzpunkt: 205–210°C

Elementaranalyse:

ber.

86,2% C, 8,3% H, 3,0% N, 2,4% B

gef.

85,6% C, 8,4% H, 3,3% N, 2,2% B

40

45

Herstellungsbeispiel 5

50

10 g (0,06 Mol) eines Copolymeren aus Diallyldimethylammoniumchlorid und Diallylmethyloktylammoniumchlorid (Molekulargewicht ca. 100 000 g/Mol, molares Verhältnis der Monomereinheiten im Copolymer etwa 0,95 zu 0,05) werden in 400 ml Wasser gelöst und 7,5 g (0,07 Mol) Natriumtetrafluoroborat, gelöst in 100 ml Wasser, werden langsam unter Rühren bei Raumtemperatur zugetropft. Der schwach bernsteinfarbene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser chloridfrei gewaschen und bei 100°C im Vakuumschrank getrocknet.

Ausbeute: 9,5 g (72,0% der Theorie) der Verbindung (8), schwach bernsteinfarbenes Pulver

Schmelzpunkt: 270°C (Zersetzung)

Elementaranalyse:

ber.

46,0% C, 7,7% H, 6,4% N, 5,0% B

gef.

45,5% C, 8,0% H, 6,7% N, 4,3% B

55

60

Herstellungsbeispiel 6

65

Es wird wie in Herstellungsbeispiel 5 verfahren, aber anstelle von Natriumtetrafluoroborat werden 24,0 g (0,07 Mol) Natriumtetraphenylborat, gelöst in 150 ml Wasser, verwendet.

Ausbeute: 25,8 g (95,6% der Theorie) der Verbindung (9), weißes Pulver

Schmelzpunkt: 240°C

Elementaranalyse:

ber.

5 86,3% C, 8,2% H, 3,1% N, 2,4% B

gef.

85,7% C, 8,8% H, 3,0% N, 2,2% B

Herstellungsbeispiel 7

10

10 g (0,08 Mol) eines Copolymeren aus Diallyldimethylammoniumchlorid und Acrylamid (Molekulargewicht ca. 100 000 g/Mol, molares Verhältnis der Monomereinheiten im Copolymer etwa 0,8 zu 0,2) werden in 400 ml Wasser gelöst, und 9,9 g (0,09 Mol) Natriumtetrafluoroborat, gelöst in 200 ml Wasser, werden langsam unter Rühren bei Raumtemperatur zugetropft. Der weiße Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser chloridfrei gewaschen und bei 100°C im Vakuumschrank getrocknet.

15

Ausbeute: 11,6 g (78,2% der Theorie) der Verbindung (12), weiße Pulver

Schmelzpunkt: > 300°C (Zersetzung)

Elementaranalyse:

ber.

20 45,4% C, 7,5% H, 7,6% N, 4,8% B

gef.

45,1% C, 7,7% H, 7,4% N, 4,3% B

Herstellungsbeispiel 8

25

Es wird wie Herstellungsbeispiel 2 verfahren, aber anstelle von Natriumtetraphenylborat werden 33,6 g (0,07 Mol) Natriumtetra-p-chlorphenylborat verwendet.

Ausbeute: 26,8 g (74,3% der Theorie) der Verbindung (3), weißes Pulver

Schmelzpunkt: 210°C

30

Elementaranalyse:

ber.

65,9% C, 5,5% H, 24,4% Cl, 1,9% B

gef.

65,2% C, 5,7% H, 23,8% Cl, 1,8% B

35

Patentansprüche

40

1. Polymere Ammoniumborate mit einem Molekulargewicht von etwa 5000 bis etwa 500 000 erhalten durch Homopolymerisation von Monomeren der allgemeinen Formeln (I) oder (II) sowie durch Copolymerisation von Gemischen zweier Monomere der allgemeinen Formeln (I) bis (III), mit den molaren Monomerenverhältnissen (I) : (II) und (I) : (III) und (II) : (III) von etwa 0,5 : 0,5 bis etwa 0,95 : 0,05 im Copolymeren, und gegebenenfalls anschließendem Anionenaustausch

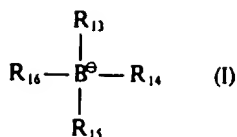
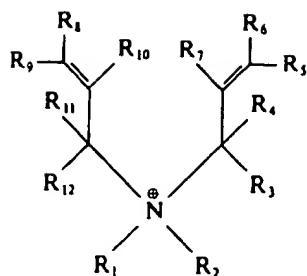
45

50

55

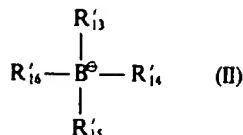
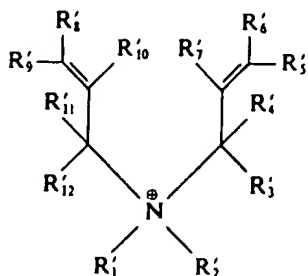
60

65



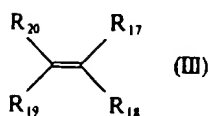
5

10



15

20



(III)

25

30

wobei die Reste R_1 bis R_{16} und R'_1 bis R'_{16} unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, Halogenatom, einen Hydroxyl-Rest, einen primären, sekundären oder tertiären Amino-Rest, einen Carbonsäure- oder Carbonsäureester-Rest, einen Sulfonsäure- oder Sulfonsäureester-Rest, einen Cyano- oder Nitro-Rest oder jeweils einen Rest auf Basis eines Kohlenwasserstoffes, der durch Heteroatome unterbrochen sein kann, bedeuten, und die Reste R_{17} bis R_{20} unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, Chloratom, Bromatom, einen Hydroxyl-Rest, einen primären, sekundären oder tertiären Amino-Rest, einen Carbonsäure- oder Carbonsäureester-Rest, einen Sulfonsäure- oder Sulfonsäureester-Rest, einen Cyano- oder Nitro-Rest oder jeweils einen Rest auf Basis eines Kohlenwasserstoffes, der durch Heteroatome unterbrochen sein kann, bedeuten, sowie Gemische dieser Verbindungen.

35

40

2. Polymere Ammoniumborate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste R_1 und R_2 bzw. R'_1 und R'_2 unabhängig voneinander Wasserstoffatome, geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkyl(C_1-C_{18}), Alkoxy(C_1-C_{18})-Reste, Polyoxyalkylen-Reste der allgemeinen Formel $-(\text{Alkyl}(\text{C}_1-C_5)-\text{O})_n-\text{R}$, worin R ein Wasserstoffatom, einen Alkyl(C_1-C_4)-Rest oder einen Acyl-Rest und n eine Zahl von 1 bis 10 ist, Aryl- oder Heteroaryl-Reste, Aralkyl-, Aralkoxy-, Alkaryl- oder Cycloalkyl-Reste bedeuten und sich R_1 und R_2 bzw. R'_1 und R'_2 auch zu einem gesättigten oder ungesättigten, aromatischen oder nichtaromatischen 5- bis 7-gliedrigen Ringsystem zusammenschließen können, das weitere Heteroatome enthalten sowie substituiert und/oder durch Ankondensation von oder Verbrückung zu weiteren Ringsystemen modifiziert sein kann, wobei die Reste R_1 und R_2 bzw. R'_1 und R'_2 ein oder mehrere Heteroatome enthalten und durch Halogenatome, Hydroxyl-, Carboxyl-, Sulfonsäure-, Cyano-, Mercapto-, Carboxamid-, Sulfonamid-, Urethan-, Keto-Reste, primäre, sekundäre oder tertiäre Amino-Reste, Nitro-, Ether-, Alkyl(C_1-C_{30}), Alkoxy(C_1-C_{30}), Aroxy-, Halogenalkyl(C_1-C_{30}), Halogenalkoxy(C_1-C_{30})- oder Ester-Reste substituiert sein können.

45

50

3. Polymere Ammoniumborate nach mindestens einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste R_3 bis R_{12} bzw. R'_3 bis R'_{12} unabhängig voneinander Wasserstoffatome, Halogenatome, geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkyl(C_1-C_{18}), Alkoxy(C_1-C_{18})-Reste, Polyoxyalkylen-Reste der allgemeinen Formel $-(\text{Alkyl}(\text{C}_1-C_5)-\text{O})_n-\text{R}$, worin R ein Wasserstoffatom, einen Alkyl(C_1-C_4)-Rest oder einen Acyl-Rest und n eine Zahl von 1 bis 10 ist, Aryl- oder Heteroarylreste, Aralkyl-, Aralkoxy-, Aroxy-, Alkaryl- oder Cycloalkyl-Reste bedeuten, und sich zwei der Reste R_3 bis R_{12} bzw. R'_3 bis R'_{12} auch zu einem gesättigten oder ungesättigten, aromatischen oder nichtaromatischen 5- bis 7-gliedrigen Ringsystem zusammenschließen können, das weitere Heteroatome enthalten sowie substituiert und/oder durch Ankondensation von oder Verbrückung zu weiteren Ringsystemen modifiziert sein kann, wobei die Reste R_3 und R_{12} bzw. R'_3 und R'_{12} ein oder mehrere Heteroatome enthalten und durch Halogenatome, Hydroxyl-, Carboxyl-, Sulfonsäure-, Cyano-, Mercapto-, Carboxamid-, Sulfonamid-, Urethan-, Keto-Reste, primäre, sekundäre oder tertiäre Amino-Reste, Nitro-, Ether-, Alkyl(C_1-C_{30}), Alkoxy(C_1-C_{30}), Aroxy-, Halogenalkyl(C_1-C_{30}), Halogenalkoxy(C_1-C_{30})- oder Ester-Reste substituiert sein können.

55

60

65

4. Polymere Ammoniumborate nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß

die Reste R_{13} bis R_{16} bzw. R_{13}' bis R_{16}' am Borat-Anion unabhängig voneinander aliphatische, cycloaliphatische Reste, Aryl- oder Heteroaryl-Reste oder Aralkylreste, wobei diese Reste durch Alkyl($C_1 - C_4$)-, Alkoxy($C_1 - C_4$)-, Arylreste oder Halogenatome substituiert sein können, oder Fluoratom bedeuten.

5. Polymere Ammoniumborate nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste R_{17} bis R_{20} unabhängig voneinander Wasserstoffatome, Chloratome, Bromatome, geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkyl($C_1 - C_{30}$)-Reste, Polyoxalkylen-Reste der allgemeinen Formel $-(\text{Alkyl}(\text{C}_1 - \text{C}_5) - \text{O})_n - \text{R}$, worin R ein Wasserstoffatom, ein Alkyl($C_1 - C_4$)-Rest oder ein Acyl-Rest und n eine Zahl von 1 bis 10 ist, Aryl- oder Heteroaryl-Reste, Aralkyl-, Aralkoxy-, Alkaryl- oder Cycloalkyl-Reste, Carboxyl-, Sulfonsäure-, Cyano-, Carboxamid-, Sulfonamid-, Ester-, Carboxylat-, Keto-, Lactam- oder Ether-Reste bedeuten, wobei die Reste R_{17} bis R_{20} ein oder mehrere Heteroatome enthalten und durch Chlor- oder Bromatome, Hydroxyl-, Carboxyl-, Sulfonsäure-, Cyano-, Mercapto-, Carboxamid-, Sulfonamid-Reste, primäre, sekundäre oder tertiäre Amino-Reste oder Nitro-Reste substituiert sein können.

6. Polymere Ammoniumborate nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß im Falle der Homopolymerisation von Monomeren der allgemeinen Formeln (I) oder (II) R_1 und R_2 und/oder R_1' und R_2' identisch oder verschieden sein können, und wobei im Falle der Copolymerisation von Gemischen zweier Monomere der Formeln (I) bis (III) sowohl die Reste R_1 und R_2 und/oder R_1' und R_2' als auch die Borat-Anionen identisch oder verschieden sein können.

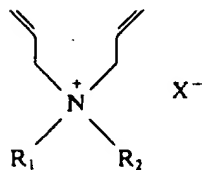
7. Polymere Ammoniumborate nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in den in Anspruch 1 genannten Formeln (I) bis (III)

die Reste R_1 und R_2 bzw. R_1' und R_2' unabhängig voneinander Wasserstoffatome, Alkyl($C_1 - C_8$)-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Phenyl-, Naphthyl-, Pyridyl-, Benzyl-, Toly- oder Methoxyphenyl-Reste bedeuten, wobei die genannten Reste durch Halogenatome, Hydroxyl-, Cyano-, Mercapto-Reste, primäre, sekundäre oder tertiäre Amino-Reste oder Nitro-Reste substituiert sein können,

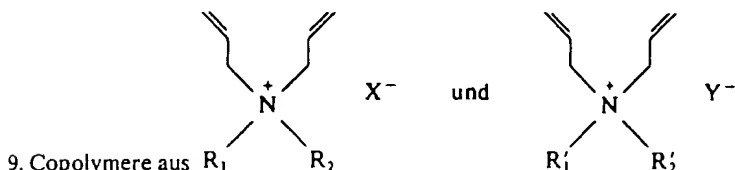
und die Reste R_3 bis R_{12} bzw. R_3' bis R_{12}' unabhängig voneinander Wasserstoffatome, Halogenatome, Alkyl($C_1 - C_8$)-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Phenyl-, Naphthyl-, Pyridyl-, Benzyl-, Toly- oder Methoxyphenyl-Reste bedeuten, wobei die genannten Reste durch Halogenatome, Hydroxyl-, Cyano-, Mercapto-Reste, primäre, sekundäre oder tertiäre Amino-Reste oder Nitro-Reste substituiert sein können,

und die Reste R_{13} bis R_{16} bzw. R_{13}' bis R_{16}' am Borat-Anion Phenyl-, Naphthyl-, Tolyreste oder Fluoratom bedeuten, und die Reste R_{17} bis R_{20} unabhängig voneinander Wasserstoffatome, Cyano-, Alkyl($C_1 - C_8$)-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Phenyl-, Naphthyl-, Pyridyl-, Benzyl-, Toly-Methoxyphenyl-, Carboxyl-, Sulfonsäure-, Carboxamid-, Sulfonamid-, Ester- oder Lactam-Reste bedeuten, wobei die genannten Reste durch Chlor- oder Bromatome, Hydroxyl-, Cyano-, Mercapto-Reste, primäre, sekundäre oder tertiäre Amino-Reste oder Nitro-Reste substituiert sein können.

8. Homopolymere aus



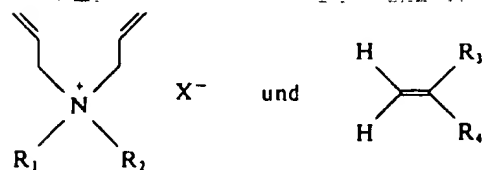
mit $X^- = \text{BF}_4^-$, B(Phenyl)_4^- , $R_1 = \text{H}$, CH_3 , $R_2 = \text{CH}_3$, C_8H_{17} und einem Molekulargewicht von etwa 20 000 bis etwa 250 000.



9. Copolymere aus

mit X^- und $Y^- = \text{BF}_4^-$, B(Phenyl)_4^- , R_1 und $R_1' = \text{H}$, CH_3 , R_2 und $R_2' = \text{CH}_3$, C_8H_{17} , einem Molekulargewicht von etwa 20 000 bis etwa 250 000 und einem molaren Monomerenverhältnis im Copolymeren von etwa 0,5 : 0,5 bis etwa 0,95 : 0,05.

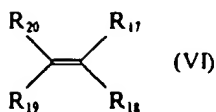
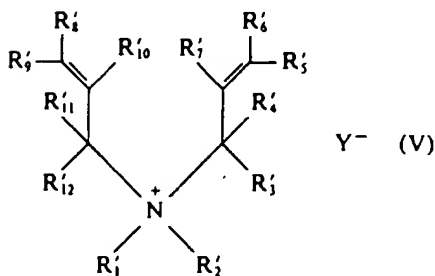
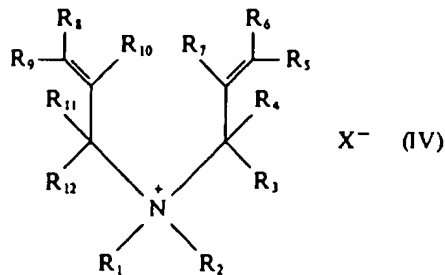
10. Copolymere aus



mit X^- und $Y^- = \text{BF}_4^-$, B(Phenyl)_4^- , $R_1 = \text{H}$, CH_3 , $R_2 = \text{CH}_3$, C_8H_{17} , $R_3 = \text{H}$, CH_3 , $R_4 = \text{COOH}$, C(O)OCH_3 ,

$\text{C(O)OC}_2\text{H}_5$, C(O)NH_2 , OC(O)CH_3 , CN , einem Molekulargewicht von etwa 20 000 bis etwa 250 000 und einem molaren Monomerenverhältnis im Copolymeren von etwa 0,5 : 0,5 bis etwa 0,95 : 0,05.

11. Verfahren zur Herstellung von polymeren Ammoniumboraten nach Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man polymere Ammoniumverbindungen, erhalten durch Homopolymerisation von Monomeren der allgemeinen Formeln (IV) oder (V) sowie durch Copolymerisation von Gemischen zweier Monomere der allgemeinen Formeln (IV) bis (VI)



wobei die Reste R_1 bis R_{12} , R'_1 bis R'_{12} und R_{17} bis R_{20} in den allgemeinen Formeln (IV) bis (VI) die für die allgemeinen Formeln (I) bis (III) in den Ansprüchen 1 bis 10 genannten Bedeutungen haben, und die Anionen X^- und Y^- Cl^- , Br^- , I^- , $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3^-$ bedeuten, mit einem oder mehreren Boratsalzen in Wasser oder Gemischen aus Wasser und organischem Lösungsmittel bei Temperaturen von etwa 10°C bis etwa 90°C umgesetzt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem Gemisch aus Wasser und Isopropanol, Isobutanol oder Methylisobutylketon umgesetzt.

13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Natriumtetraphenylborat, Natriumtetra-o-fluorphenylborat, Natriumtetra-m-fluorphenylborat, Natriumtetra-p-fluorphenylborat, Natriumtetra-o-chlorphenylborat, Natriumtetra-m-chlorphenylborat, Natriumtetra-p-chlorphenylborat, Natriumtetra-o-tolylborat, Natriumtetra-m-tolylborat, Natriumtetra-p-tolylborat, Natriumtetra-l-naphthylborat, Natriumtetra-2-naphthylborat, Natriumtetra-o-methoxyphenylborat, Natriumtetra-m-methoxyphenylborat, Natriumtetra-p-methoxyphenylborat, Natriumtetra-o-biphenylborat, Natriumtetra-m-biphenylborat, Natriumtetra-p-biphenylborat, Natriumtetra-benzylborat, Natriumtetra-o-pyridylborat, Natriumtetra-m-pyridylborat, Natriumtetra-p-pyridylborat oder Natriumtetrafluorborat umgesetzt.

— Leerseite —